

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-250204  
(P2000-250204A)

(43)公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I		テ-コ-ト* (参考)
G 0 3 F	7/004	5 0 2	G 0 3 F	7/004	5 0 2
	7/038	6 0 1		7/038	6 0 1
	7/039	6 0 1		7/039	6 0 1
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-56944  
(22)出願日 平成11年3月4日(1999.3.4)

(71)出願人 000002060  
信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
(72)発明者 金子 達志  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内  
(72)発明者 小泉 賢治  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内  
(74)代理人 100102532  
弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトレジスト材料およびパターン形成方法

## (57)【要約】

【課題】 長期に亘る保存や環境温度の変化に対して感度安定性に優れたフォトレジスト材料およびパターン形成方法を提供する。

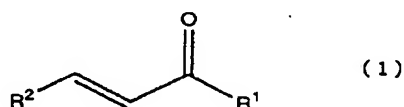
【解決手段】 少なくとも $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を含有するものであることを特徴とするフォトレジスト材料ならびに少なくとも $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を含有するフォトレジスト材料を基板上に塗布する工程、次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長500nm以下の高エネルギー線、X線または電子線で露光する工程および現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を含有するものであることを特徴とするフォトレジスト材料。

【請求項 2】 前記  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物が、下記一般式 (1) で示されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトレジスト材料。

## 【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、互いに独立して炭素数 1~10 の直鎖アルキル基、炭素数 3~10 の分岐状または環状アルキル基、あるいは炭素数 6~14 のアリール基を示す。)

【請求項 3】 前記フォトレジスト材料が、波長 500 nm 以下の高エネルギー線、X 線または電子線で露光する化学増幅型であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のフォトレジスト材料。

【請求項 4】 少なくとも (i) 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のフォトレジスト材料を基板上に塗布する工程、(ii) 次に加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長 500 nm 以下の高エネルギー線、X 線または電子線で露光する工程、(iii) 現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトリソグラフィによる微細加工技術に適した新規なフォトレジスト材料およびパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、LSI の高集積化や高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。この遠紫外線リソグラフィは、線幅が 0.3  $\mu\text{m}$  以下の加工も可能であり、光吸収の低いフォトレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】 また、近年、遠紫外線の光源として高輝度な KrF または ArF エキシマレーザーを利用する技術が注目されており、このような観点から、酸を触媒とした化学増幅型フォトレジスト材料が開発されたが、量産技術を高めていくに従い、保存期間あるいは使用期間中の感度の変動のない安定したフォトレジスト材料が要求されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来から、化学増幅型フォトレジスト材料の欠点として、露光から PEB (Post Exposure Bake) までの

放置時間が長くなると、露光により発生したフォトレジスト膜表面の酸が空気中の塩基性化合物と反応、失活し、形成したラインパターンの上部のみが太くなる(以下、「T-トップ形状」という。)という問題があった。

【0005】 この問題を解決すべく、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル等の  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、またはホロン等の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta'$ -不飽和ケトンを添加することが特開平 9-297401 号公報により提案されている。これらの  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルまたは  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta'$ -不飽和ケトンを添加すれば、T-トップ形状の防止については確かにある程度効果を示すが、フォトレジスト材料の感度変動に対しては十分な効果が得られないという問題があった。

【0006】 本発明は、このような問題点を鑑みなされたもので、長期に亘る保存や環境温度の変化に対して感度安定性に優れたフォトレジスト材料およびパターン形成方法を提供するものである。

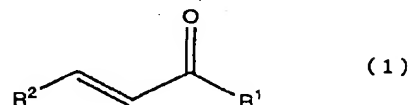
## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明の請求項 1 に記載した発明は、少なくとも  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を含有するものであることを特徴とするフォトレジスト材料である。

【0008】 このように、少なくとも  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を含有するものとすれば、長期保存時および使用時の環境温度の影響を受けにくいので、感度安定性に優れたフォトレジスト材料とすることができる。

【0009】 この場合、請求項 2 に記載したように、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物が、下記一般式 (1) で示されるものとすることができる。

## 【化 2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、互いに独立して炭素数 1~10 の直鎖アルキル基、炭素数 3~10 の分岐状または環状アルキル基、あるいは炭素数 6~14 のアリール基を示す。)

【0010】 このように、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物が、上記一般式 (1) で示されるものとすれば、確実に長期保存時および使用時の環境温度の影響を受けることがないので、感度安定性に優れたフォトレジスト材料とすることができる。

【0011】 また、請求項 3 に記載したように、フォトレジスト材料が、波長 500 nm 以下の高エネルギー線、X 線または電子線で露光する化学増幅型であっても構わない。

3

【0012】このように、本発明のフォトレジスト材料は、波長500nm以下という短波長の高エネルギー線、X線または電子線で露光する化学増幅型に用いられる場合に、特に有益である。

【0013】そして、本発明の請求項4に記載した発明は、少なくとも、(i)請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のフォトレジスト材料を基板上に塗布する工程、(ii)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長500nm以下の高エネルギー線、X線または電子線で露光する工程、(iii)現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法である。

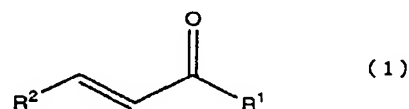
【0014】このように、少なくとも上記(i)～(iii)を含む工程からなるパターン形成方法とすれば、レジスト材料が感度安定性に優れるので、長期保存や使用時の環境温度の変動等による感度の変化および加工パターン寸法の変化が防止でき、従って精密な微細加工に最適である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フォトレジスト材料の添加剤として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を使用すれば、長期に亘る保存や環境温度の変化に対して感度安定性に最も優れた効果が得られることを見出し、諸条件を精査して本発明を完成させた。

【0016】以下、本発明の最大の特徴であるフォトレジスト材料に添加される、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物について詳細に説明する。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物として、下記一般式(1)で示されるものが挙げられ

る。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、相互に独立して炭素数1～10の直鎖アルキル基、炭素数3～10の分岐状又は環状のアルキル基、あるいは炭素数6～14のアリール基を示す。)

【0017】ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ において、アルキル基は炭素数1～10、好ましくは1～7の直鎖状アルキル基、または炭素数3～10の分岐状もしくは環状のアルキル基、あるいは炭素数6～14のアリール基であり、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

4

【0018】上記一般式(1)で示される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物として具体的には、3-ブテン-2-オン、4-メチル-3-ペンテン-2-オン、3-メチル-3-ブテン-2-オン、ペント-3-エン-2-オン、3-オクテン-2-オン、4-イソプロピル-3-ブテン-2-オン、3-ヘプテン-2-オン、2-ヘプテン-4-オン、3-オクテン-2-オン、5-イソプロピル-2-ヘプテン-4-オン、3-ノネン-2-オン、3-ノネン-5-オン、3-デセン-2-オン、4-フェニル-3-ブテン-2-オン、カルコン、イオノン等が挙げられる。これらの中でも、特に3-ノネン-2-オン、3-オクテン-2-オン、3-ヘプテン-2-オンが好ましい。

【0019】上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物が配合されるフォトレジスト材料は、ポジ型であっても、ネガ型であってもよく、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物以外のフォトレジスト材料の組成は公知のものとすることができる。この場合、特に波長500nm以下の高エネルギー線、X線、電子線で露光を行う化学増幅型レジスト材料を望むときは、酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性樹脂であって、該酸不安定基が脱離した時にアルカリ可溶性となるベース樹脂と、遠紫外線、X線、電子線等の照射により酸を発生する酸発生剤と、更に、通常、これらの成分を溶解する有機溶剤とを含み、必要に応じ塩基性物質又は酸性物質、溶解制御剤、界面活性剤等の添加剤を添加したものが好適に用いられる。

【0020】なお、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物の配合量は、フォトレジスト材料に配合する全ベース樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が好適である。0.1重量部より少ない場合は、感度安定性が十分でない場合があり、一方10重量部より多い場合は、リソグラフィーにより形成されたパターン上層部が丸みを帯びた形状になることがあるため前記範囲とすることが好ましく、特に0.5～6重量部とすれば確実に前記不具合を解消することができる。

【0021】本発明のフォトレジスト材料として使用されるベース樹脂としては、ノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、イソプロペニルフェノール樹脂、ビニルフェノールまたはイソプロペニルフェノールとスチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリレートとの共重合体等が例示される。

【0022】また、前記ベース樹脂は、*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロ-2-フリル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基等の公知の酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性樹脂であって、該酸不安定基が脱離した時にアルカリ可溶性となるベース樹脂としても構わない。

【0023】酸発生剤としては特に制限がなく、従来公

知のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジ  
アジド化合物、スルホン酸系化合物等を使用することが  
できる。

【0024】有機溶剤としては特に制限がなく、シクロ  
ヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン  
類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシ  
ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-  
エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピ  
レングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ  
ールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエ  
チルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、  
プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレン  
グリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレ  
ングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレ  
ングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチ  
ル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メト  
キシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネ  
ート等のエステル類等が挙げられ、これらの1種類を単  
独で又は2種類以上を混合して使用することができる。

【0025】塩基性物質としては特に制限がなく、従来  
公知のアンモニア、メチルアミン等の1級脂肪族アミ  
ン、ジメチルアミン、ジエチルアミン等の2級脂肪族ア  
ミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチ  
ルアミン等の3級脂肪族アミン等が例示され、これらの  
1種または2種以上の混合として使用することができ  
る。

【0026】溶解制御剤としては、分子量が100~1  
000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上  
有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不  
安定基により全体として平均10~100%の割合で置  
換した化合物等が例示される。

【0027】界面活性剤としては特に制限がなく、従来  
公知のパーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノ  
ール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキ  
ルアミンオキサライド、パーフルオロアルキルエーテル等  
を使用することができる。

【0028】なお、具体的には、特開平9-21186  
6号公報記載の2種以上の酸不安定基で保護されたポリ  
ヒドロキシスチレンを主成分とした化学増幅型レジスト  
材料、特願平9-291681号記載の2種以上の酸不安  
定基及び酸不安定架橋基で保護されたポリヒドロキシ  
スチレンを主成分とした化学増幅型レジスト材料、特開  
平6-266112号公報記載の酸不安定基で保護され  
たポリアクリル系樹脂とポリヒドロキシスチレンの共重  
合体を主成分とした化学増幅型レジスト材料、ポリアク  
リル系樹脂またはポリシクロオレフィン系樹脂を主成分  
としたArFエキシマレーザ用化学増幅型レジスト材  
料の何れにも適用できる。

【0029】次に、本発明のフォトリソ材料を用  
い、パターンを形成する方法について説明する。パター

ン形成方法は、少なくとも、(i)上記本発明のフォト  
レジスト材料を基板上に塗布する工程、(ii)次いで加  
熱処理後、フォトリソマスクを介して波長500nm以下の  
高エネルギー線、X線又は電子線で露光する工程、(ii  
i)現像液を用いて現像する工程、を含み、(iii)の  
工程において、必要に応じて加熱処理した後現像しても  
構わない。

【0030】例えば、本発明のレジスト材料として化学  
増幅ポジ型レジスト材料を使用してパターンを形成する  
には、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことが  
できる。具体的に説明すれば、(i)シリコンウェハー  
等の基板上にスピンコーティング等の手法で、膜厚が  
0.5~2.0μmとなるようにフォトリソ材料を  
塗布する。

【0031】(ii)これをホットプレート上で60~1  
50℃にて1~10分間、好ましくは80~120℃に  
て1~5分間プリベークした後、目的のパターンを形成  
するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、波長  
300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザ等の高エ  
ネルギー線、X線もしくは電子線を、露光量1~200  
mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>と  
なるように照射する。

【0032】(iii)次に、ホットプレート上で60~  
150℃にて1~5分間、好ましくは80~120℃に  
て1~3分間ポストエクスポージャーバーク(PEB)し  
た後、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチル  
アンモニウムハイドロオキサライド(TMAH)等のアル  
カリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましく  
は0.5~2分間、浸漬(dip)法、バドル(pud  
dle)法、スプレー(spray)法等のいずれかの  
常法により現像することにより基板上に目的のパターン  
が形成される。

【0033】また、本発明のレジスト材料は、特に高エ  
ネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線又は  
エキシマレーザ、X線及び電子線による微細パターン  
ニングに最適である。すなわち、本発明の上記α、β-  
不飽和ケトン化合物を配合したレジスト材料、特に有機  
溶剤、酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアル  
カリ不溶性又は難溶性樹脂であって、該酸不安定基が  
脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂、酸発  
生剤を配合したレジスト材料やこれらに塩基性化合物等  
を配合したレジスト材料は、感度の安定性に優れ、長期  
の保存や環境温度の変化による感度の変化、加工パター  
ン寸法の変化なく、実用性が高く精密な微細加工に適し  
ている。さらに、ネガ型レジスト材料の場合も、上記  
(i)~(iii)の工程により常法に従ってパターン形  
成することができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を挙げて  
説明する。

【0035】（実施例1）表1に示すレジスト材料Aと表2に示す $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を用いて混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu$ mのテフロン製フィ

\*ルタでろ過してレジスト溶液を調製した。

【0036】

【表1】

レジスト材料A	重量部
部分的に水酸基を14モル%の1-エトキシエチル基及び13モル%のtert-ブトキシカルボニル基で保護した重量平均分子量11,000のポリヒドロキシステレン	80
ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	5
トリブチルアミン	0.125
KH-20(旭硝子社製:フッ素系界面活性剤)	0.25
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	450

【0037】

【表2】

物質No.	$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物	添加量(重量%)
1	3-ノネン-2-オン	1.0
2	3-ノネン-2-オン	5.0
3	4-イソプロピル-3-ブテン-2-オン	3.0
4	4-フェニル-3-ブテン-オン	2.0

【0038】得られたレジスト溶液を3つの密閉容器に分別した。1つ目のレジスト溶液は、調製後直ちに下記の方法に従い初期の感度を求めた。残りの容器に分別した一方のレジスト溶液は40℃に制御した恒温槽に40日間、他方のレジスト溶液は23℃に制御した恒温槽に120日間保存した後、同様の方法で感度を求めた。なお、恒温槽にて保存したレジスト材料の感度と初期の感度との変化率=(1-保存後感度/初期感度)×100(%)をもって感度安定性の指標とした。

【0039】〔感度測定・感度安定性評価〕上記の各々のレジスト液を、常法にて洗浄したシリコンウェーハ上にスピンコーティングし、ホットプレート上で100℃にて90秒間ベークし、レジストの膜厚を0.55 $\mu$ mとした。これをエキシマレーザーステッパ(ニコン社製、NSR-2005EX8A、NA=0.5)を用いて露光量を変えて露光し、露光後110℃で90秒間ベ

※ークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行うことにより、ポジ型のパターンを得た。走査型電子顕微鏡にて形成されたラインパターン幅を測長し、0.30 $\mu$ mの幅が得られる時の露光量を感度とした。得られた結果を表7に示した。

【0040】（実施例2）表3に示すレジスト材料Bと表2に示す $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を用いて混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu$ mのテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を実施例1と同一の方法で処理を行い、感度測定と感度安定性を測定した。得られた結果を表7に示した。

【0041】

【表3】

レジスト材料B	重量部
部分的に水酸基を20モル%の1-エトキシエチル基及び5モル%のtert-ブトキシカルボニル基、更に4モル%の1,2-プロパンジオールジビニルエーテルで架橋した重量平均分子量25,000のポリヒドロキシステレン	80
トリフェニルスルホニウムトシレート	2
サリチル酸	1
トリブチルアミン	0.125
KH-20(旭硝子社製:フッ素系界面活性剤)	0.25
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	450

【0042】（実施例3）表4に示すレジスト材料Cと表2に示す $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を用いて混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu$ mのテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を実施例1と同一の方法で処理を行い、感度測

定と感度安定性を測定した。得られた結果を表7に示した。

【0043】

【表4】

レジスト材料C	重量部
ポリ〔（ $\alpha$ -ブチルアクリレート）-（ヒドロキシステレン）〕（モル比30：70の重量平均分子量10,000の共重合体）	80
ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン	5
サリチル酸	1
トリブチルアミン	0.125
FC-430（住友3M社：フッ素系界面活性剤）	0.25
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	450

【0044】（実施例4）表5に示すレジスト材料Dと表2に示す $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を用いて混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu$ mのテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を実施例1と同一の方法で処理を行い、感度測定と感度安定性を測定した。なお、本レジスト材料は、\*

10 \* Ar Fエキシマレーザ用レジストであるが、Kr Fエキシマレーザーステッパーで評価を行った。得られた結果を表7に示した。

【0045】

【表5】

レジスト材料D	重量部
ポリ〔（ $\alpha$ -ブチルメタクリレート）-（メチルメタクリレート）-（ポリメタクリル酸）〕（モル比40：40：20の重量平均分子量12,000の共重合体）	80
パーフルオロブチルスルホン酸トリフェニルスルホニウム	2
トリブチルアミン	0.125
KH-20（旭硝子社製：フッ素系界面活性剤）	0.25
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチル7：3の混合溶剤	450

【0046】（実施例5）表6に示すレジスト材料Eと表2に示す $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を用いて混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu$ mのテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を実施例4と同一の方法で処理を行い、感度測定※

※定と感度安定性を測定した。得られた結果を表7に示した。

【0047】

【表6】

レジスト材料E	重量部
ポリ〔（5-ノルボルネン-2-カルボン酸 $\alpha$ -ブチル）-（無水マレイン酸）-（無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸）〕（モル比30：50：20の重量平均分子量9,000の共重合体）	80
パーフルオロブチルスルホン酸トリフェニルスルホニウム	2
トリブチルアミン	0.125
KH-20（旭硝子社製：フッ素系界面活性剤）	0.25
シクロヘキサノン	450

【0048】

【表7】

実施例	$\alpha$ , $\beta$ -不飽和ケトン	初期感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	23℃/120日経過後 の感度 <sup>1)</sup> ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) [変化率(%) <sup>3)</sup> ]	40℃/40日経過後 の感度 <sup>2)</sup> ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) [変化率(%) <sup>3)</sup> ]
1	No. 1	30.0	29.7 [1.0]	22.4 [26.3]
	No. 2	30.5	30.3 [0.7]	23.9 [21.6]
	No. 3	30.0	29.7 [1.0]	22.7 [24.3]
	No. 4	31.0	30.8 [0.6]	23.5 [24.2]
2	No. 1	31.0	29.5 [4.8]	21.4 [31.0]
	No. 2	32.5	31.6 [2.8]	22.9 [29.5]
3	No. 3	44.0	42.9 [2.5]	37.8 [14.1]
	No. 4	44.0	42.7 [3.0]	37.0 [15.9]
4	No. 1	52.0	50.1 [3.7]	45.4 [12.7]
	No. 2	53.0	51.0 [3.8]	47.3 [10.8]
5	No. 3	53.0	52.5 [0.9]	44.8 [15.5]
	No. 4	53.0	52.6 [0.8]	46.7 [11.9]

1) 23℃にて120日間保存した後の感度

2) 40℃にて40日間保存した後の感度

3) 初期感度からの変化率

【0049】(比較例1)表1に示すレジスト材料Aに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン化合物を未添加または $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -不飽和ケトン化合物としてホロンを添加して混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を実施例1と同一の方法で処理を行い、感度測定と感度安定性を測定した。得られた結果を表8に示した。

【0050】(比較例2)表3に示すレジスト材料Bに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン化合物を未添加または $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -不飽和ケトン化合物としてホロンを添加して混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を実施例2と同一の方法で処理を行い、感度測定と感度安定性を測定した。得られた結果を表8に示した。

【0051】(比較例3)表4に示すレジスト材料Cに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン化合物を未添加または $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -不飽和ケトン化合物としてホロンを添加して混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得ら

れたレジスト溶液を実施例3と同一の方法で処理を行い、感度測定と感度安定性を測定した。得られた結果を表8に示した。

【0052】(比較例4)表5に示すレジスト材料Dに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン化合物を未添加または $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -不飽和ケトン化合物としてホロンを添加して混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を実施例4と同一の方法で処理を行い、感度測定と感度安定性を測定した。得られた結果を表8に示した。

【0053】(比較例5)表6に示すレジスト材料Eに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン化合物を未添加または $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -不飽和ケトン化合物であるホロンを添加して混合溶液とし、この溶液を、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン製フィルタでろ過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を実施例5と同一の方法で処理を行い、感度測定と感度安定性を測定した。得られた結果を表8に示した。

【0054】

【表8】

比較例	不飽和ケトン	初期感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	23℃/120日経過後 の感度 <sup>1)</sup> (mJ/cm <sup>2</sup> ) [変化率(%) <sup>3)</sup> ]	40℃/40日経過後 の感度 <sup>2)</sup> (mJ/cm <sup>2</sup> ) [変化率(%) <sup>3)</sup> ]
1	未添加	29.0	$\begin{smallmatrix} 27.2 \\ [6.2] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 12.8 \\ [55.9] \end{smallmatrix}$
	ホロン	30.0	$\begin{smallmatrix} 28.4 \\ [6.3] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 15.4 \\ [48.7] \end{smallmatrix}$
2	未添加	30.0	$\begin{smallmatrix} 27.5 \\ [8.3] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 11.6 \\ [61.3] \end{smallmatrix}$
	ホロン	31.5	$\begin{smallmatrix} 29.4 \\ [6.7] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 14.6 \\ [53.7] \end{smallmatrix}$
3	未添加	44.0	$\begin{smallmatrix} 42.5 \\ [3.4] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 28.5 \\ [35.2] \end{smallmatrix}$
	ホロン	44.0	$\begin{smallmatrix} 42.8 \\ [2.7] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 30.9 \\ [29.8] \end{smallmatrix}$
4	未添加	52.0	$\begin{smallmatrix} 49.0 \\ [5.8] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 37.7 \\ [27.5] \end{smallmatrix}$
	ホロン	53.0	$\begin{smallmatrix} 50.7 \\ [4.3] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 40.4 \\ [23.8] \end{smallmatrix}$
5	未添加	52.0	$\begin{smallmatrix} 51.6 \\ [0.8] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 38.0 \\ [26.9] \end{smallmatrix}$
	ホロン	53.0	$\begin{smallmatrix} 52.6 \\ [0.8] \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 40.1 \\ [24.3] \end{smallmatrix}$

1) 23℃にて120日間保存した後の感度

2) 40℃にて40日間保存した後の感度

3) 初期感度からの変化率

【0055】上記結果から、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を配合したレジスト材料は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を無添加および $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta'$ -不飽和ケトン化合物であるホロンを添加した場合と比べ、特に40℃の条件で保存した場合の感度変化が小さく、保存時の感度安定性が大きく改善されていることが明確にされた。このように $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン化合物を添加することによって、レジスト材料の感度の変動を極めて小さくすることができ、リソグラフィーにおける工程条件を変更することなく、安定なパターン寸法を与えるレジスト材料とすることができる。

【0056】本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるもの

であつても本発明の技術的範囲に包含される。

【0057】例えば、本発明の実施例において、ポジ型フォトリソ材料について具体的に説明したが、ネガ型フォトリソ材料の場合でも同様な効果を奏することができる。

【0058】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、保存時および使用時の環境温度の影響を受けにくく、感度安定性に優れるものである。従って、本発明のレジスト材料は、254～193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー光等の高エネルギー線、X線又は電子線の露光により、微細で基板に対して垂直なパターンを容易に安定に形成することができるもので、半導体素子などの量産工程における微細加工技術に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 聡

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 柳 義敬

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内  
Fターム(参考) 2H025 AA01 AB16 AC04 AC05 AC06  
AC08 AD01 AD03 BE00 BE10  
BG00 CC01 CC20 FA01 FA03  
FA12 FA17